Die chemische Zusammensetzung der Humitmineralien.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Franz Carl von Wingard,
aus Budapest.

München 1884.
Kgl. Hof- & Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Die

chemische Zusammensetzung der Humitmineralien.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

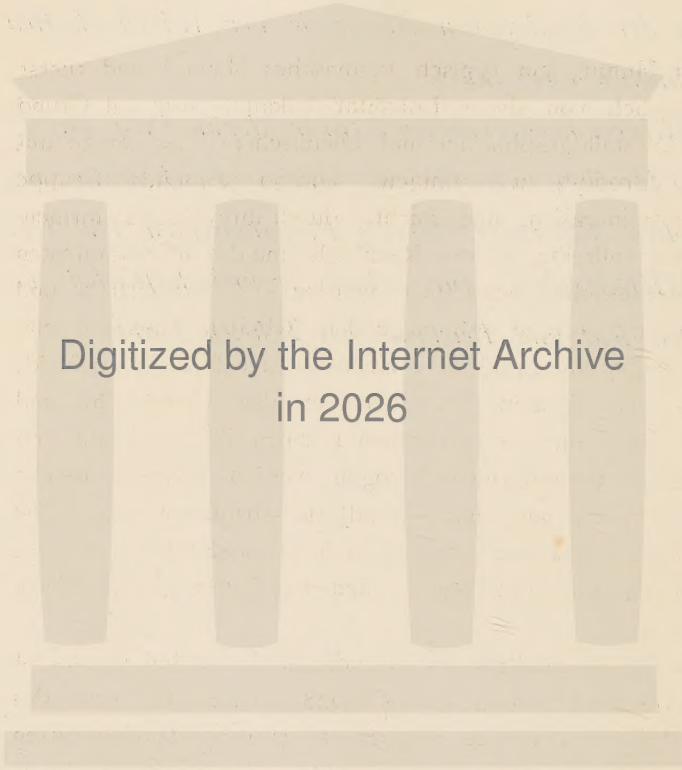
Franz Carl von Wingard,
aus Budapest.

München 1884.

Kgl. Hof- & Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. GROTH sage ich für die gütige Beschaffung des wertvollen Materials, Herrn Privatdocenten Dr. CL. ZIMMERMANN für seinen freundschaftlichst gewährten Rat und Beistand, herzlichsten Dank.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0111

Der Humit, ein typisch vesuvisches Mineral und zuerst ausschliesslich von dieser Lokalität bekannt, war auf Grund neuerer krystallographischer und chemischer Forschungen mit dem Chondrodit[1]) zu vereinigen. Die so gewonnene Gruppe der Humitmineralien, ausgezeichnet durch ihre äusserst formenreiche Krystallreihe, ist mit Recht als eine der interessantesten des Mineralreiches bezeichnet worden. — Scacchi[2]) und vom Rath[3]), deren grundlegenden Arbeiten man die eingehendste krystallographische Kenntnis der Humite verdankt, erklärten das System derselben für das rhombische und zeigten, dass die so zahlreichen Formen derselben auf drei verschiedene Grundformen bezogen werden können, welche wieder ihrerseits aus einer Grundform abzuleiten sind. Die Vertikalaxen derselben verhalten sich zu einander wie 7 : 5 : 9, während die Horizontalaxen in allen drei Typen gleiche Werte besitzen.

Das Axenverhältnis der Grundform des ersten Typus ist nach vom Rath: a : b : c = 1,08028 : 1 : 4,40131, jenes des zweiten Typus: a : b : c = 1,08028 : 1 : 3,14379, das des dritten Typus: a : b : c = 1,08028 : 1 : 5,65883. Aus späteren Untersuchungen E. Danas[4]), Kleins[5]) und Des-Cloizeaux's[6])

[1]) Kobell, Geschichte der Mineralogie 516.
[2]) Poggendorffs Annal. Ergänzungsbd. III, 161—184.
[3]) Ebendaselbst V, 321—413.
[4]) Amer, Journ. of Sc. Vol. 9.
[5]) N. Jahrb. für Mineral., 1876, 633.
[6]) Des-Cloizeaux, Traité de mineralogie.

ergab sich sodann die interessante Thatsache, dass die Humite auf Grund ihres optischen Verhaltens abermals insoweit zu trennen sind, als nur die Krystalle des ersten Typus dem rhombischen System angehören, dagegen jene des zweiten und dritten Typus sich unzweifelhaft als monosymmetrisch zu erkennen geben. Hierdurch fällt die Berechtigung weg, die Krystallformen auf eine Grundform zurückzuführen und erscheint es zweckmässig, die nicht identischen Mineralien unserer Gruppe, nach dem Vorgange Des-Cloizeaux's, auch durch eine besondere Nomenklatur als Humit (rhombisch, früher Humit des ersten Typus), Chondrodit (monosymmetrisch, früher Humit des zweiten Typus) und Klinohumit (monosymmetrisch, früher als Humit des dritten Typus bezeichnet) auseinander zu halten.

Hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung wurden die Mineralien der Humitgruppe bis in die jüngste Zeit als wasserfreie fluorhaltige Magnesiasilikate aufgefasst und auf Grund der Analysen vom Raths[1]) und Rammelsbergs[2]) allgemein angenommen, es seien dem Silikate $Mg^5 Si^2 O^9$ wechselnde Mengen des analog konstituirten Silicofluorids $Mg^5 Si^2 F^{18}$ beigemengt. Freilich ist die Existenz eines derartigen Fluorsalzes sehr unwahrscheinlich und nicht minder die Isomorphie einer solchen Verbindung mit dem erstangeführten Silikate. Da überdies alle Analysen für das Vorhandensein von als Hydroxyl gebundenem Wasser sprechen, so stünde die eben gedachte Annahme mit den Thatsachen nicht völlig im Einklange. Physikalische, paragenetische und — wie später des ausführlicheren dargelegt werden soll — auch chemische Verhältnisse, lassen die Beziehung der aufzustellenden Strukturformel der Humitmineralien auf jene des Olivins natürlicher erscheinen. Darnach stellen sich dieselben

[1]) Vergl. Poggendorffs Annal. 147, 246.

[2]) Ebendaselbst 53, 130; 86, 404—417. Vergl. auch Rammelsberg, Mineralchemie, 2. Aufl. Teil II.

als isomorphe Mischung der Olivinsubstanz dar mit analog konstituirtem basischen Silikate, in welch' letzterem ein Teil der Affinitäten des Magnesiums durch Fluor, beziehentlich die Hydroxylgruppe, gesättigt wird. Da sodann ganz ebenso, wie beim Olivin, auch bei den Humiten eine teilweise, isomorphe Vertretung von Magnesium durch Eisen (nach einigen Analysen auch durch Mangan, falls dieses nicht als blos von mechanischer Beimengung herrührend aufgefasst wird) stattfindet, so könnten wir die Substanz der Humite als isomorphe Mischung von Forsterit-, Fayalit- (und beziehentlich Tephroit-) Substanz ansprechen.

Die Humite wurden vor der endgiltigen Feststellung ihrer chemischen Zusammensetzung vielfach mit anderen Mineralien verwechselt; so der vesuvische als »gelber Topas« bezeichnet, bis dann G. Rose seine Identität mit D'Ohsson's-körnigem Chondrodit[1]) von Pargas erwies. Die erste Analyse eines solchen Chondrodit stammt von Seybert,[2]) der das Mineral Maclurit benannte und sowohl den Fluorgehalt wie auch einen solchen an Wasser von 1 pC festzustellen vermochte. Ebenfalls Thomson,[3]) Seyberts Versuche wiederholend, fand im Chondrodit von Eden in New-York 1,62 pC Wasser und scheint reines Material verarbeitet zu haben, da er in seiner Analyse keinen Alkaligehalt ausweist. Der gefundene Fluorgehalt erscheint beim Zusammenhalt mit späteren Analysen in beiden als zu gering. In D'Ohssons nach älterer Untersuchung[4]) eines Chondrodits von Pargas unterblieb die Fluorbestimmung. Die Analyse von Chydenius[5]) weist

---

[1]) Ueber die krystallogr. Zugehörigkeit des Chondrodits zum 2. Humittypus vergl. Nordenskioeld, Poggend. Annal. 96, 118 — v. Kokscharow, Bull. de l'acad. imp. d. sc. de St. Petersb. VII, 297—316 — G. vom Rath, Poggend. Annal. 144, 563.

[2]) Amer. Journ. of sc. V, 336.

[3]) Annals of New-York, IX, 101.

[4]) Schweigg. Journ. XXX, 352.

[5]) Nordenskioeld, Beskrifning etc. 56.

ebenfalls einen Wassergehalt, und zwar von 1,07 pC aus; er verarbeitete aber nicht ganz homogenes Material, da er neben 0,72 pC Thonerde auch noch 1,22 pC Manganoxydul fand.

G. Rose's Ansicht von der Identität des Humit mit Chondrodit, bereits von Monticelli und Covelli vermutet, von ihm durch den Nachweis des Fluors in beiden Mineralien erhärtet, wurde bald darauf von Plattner durch chemische Versuche bestätigt.[1]) Später veröffentlichte auch Marignac Untersuchungen[2]) über die chemische Natur des Humit, die allerdings unvollständig blieben, indessen immerhin deutlich genug für die Ähnlichkeit der Zusammensetzung mit jener des Chondrodits sprachen. Als nicht uninteressante Thatsache soll ferner angeführt werden, dass auch Berzelius gemeinschaftlich mit Bonsdorff den Chondrodit von Pargas in Finnland untersucht und darin Fluor als integrirenden Bestandteil nachgewiesen hat.

Alle diese Analysen, welchen zumeist nicht ganz reines Material zur Grundlage gedient hatte, ermöglichten nur eine lückenhafte Kenntnis von der chemischen Konstitution der Humite und erst den Arbeiten Rammelsberg's,[3]) und vom Raths,[4]) denen krystallographisch bestimmtes Material unterlag, verdanken wir auch hier die wichtigsten Aufschlüsse über die chemische Beschaffenheit unserer Mineralien. Nebst diesen kommen noch die Analysen von Langstaff, Fisher, Berwerth, Breidenbough, Howes und Sjoegren[5]) in Betracht, welche sich zumeist auf schwedische, finnländische und amerikanische Chondrodite beziehen.

---

[1]) Neues Jahrb. chemisch. Pharm. IX, 7.

[2]) Bibl. univ. 1847, IV. Liebig, Jahresber. 1847—1848, 1200.

[3]) Poggend. Annal. 53, 130; 86, 404—417.

[4]) ibid. 147, 246 ff.

[5]) Hj. Sjoegren, Om de till chondrodit gruppen hoerande mineralens kemiska sammansaettning. Geol. Foeren i Stockholm. Foerh. Band VI, Nr. 3,73.

Ob zwar die Zusammensetzung der Humite eine verhältnismässig einfache genannt werden muss, die Anzahl der zu bestimmenden Gemengteile eine geringe ist, bieten dieselben der chemischen Erforschung nichts desto weniger erhebliche Schwierigkeiten, welche vom Rath mit folgenden Worten würdigt: »Die Untersuchung der Humite ist, obgleich nur eine verhältnismässig geringe Zahl von Stoffen zu bestimmen, mit grossen Schwierigkeiten verbunden, zunächst in Bezug auf die Beschaffung des Materials. Gewöhnlich findet sich der Humit nur in einzelnen Krystallen auf den Auswürflingen, so dass ein Stück, dessen Krystalle das Materiale zu einer Analyse liefern könnten, ein recht seltener Fund ist. Früher glaubte man, dass auf demselben Stücke stets nur Krystalle eines Typus sich fänden. Seitdem ich aber erkannt, dass zuweilen zwei Typen mit vollkommen gleicher Farbe auf demselben Stücke vorkommen, ist man genötigt die Krystalle auf das sorgsamste auszusuchen, was oft nicht ohne Messung geschehen kann. Eine andere Schwierigkeit entsteht dadurch, dass die Krystalle nicht selten auf das innigste mit Glimmer verwachsen und gemengt sind. Der schön krystallisirte Glimmer vom Vesuv hat bisweilen fast vollkommen die Farbe des mit ihm vorkommenden Humits, so, dass man den Glimmer nur dann erkennt, wenn man auf die Fläche der vollkommenen Spaltbarkeit blickt. An die Schwierigkeit der Bestimmung des Fluors ist es unnötig zu erinnern.«

Das Zusammenvorkommen der Humite an verschiedenen Fundorten mit zahlreichen anderen Mineralien, das innige Verwachsensein mit einigen derselben, bringt auch die Erklärung mit sich, warum in den verschiedenen Analysen ausser den konstituirenden auch noch anderweitige, von blos mechanischer Beimengung herrührende Bestandteile ausgewiesen erscheinen, die nach den Fundstellen variiren, denen das, wohl nicht immer homogene Untersuchungsmaterial entstammte.

Seybert fand so im amerikanischen Chondrodit 2 pC, Berwerth im vesuvischen Humit sogar bis 3,5 pC Alkali; Scacchi, Rammelsberg und vom Rath in den von ihnen analysirten Humiten untergeordnet Kalk und Thonerde; Chydenius und Sjoegren in den untersuchten Chondroditen 1,22 und 0,81 pC Manganoxydul. Dagegen wurde das in allen dunklergelben bis braunen Varietäten neben Eisenoxydul stets in verschiedener Menge gleichzeitig vorhandene, Eisenoxyd zumeist nicht gesondert bestimmt, obgleich dasselbe, wie Berwerth gefunden, bis 3 pC ausmachen kann. Auch Rammelsberg hat in seinen Analysen das Eisenoxyd zusammen mit Eisenoxydul ausgewiesen.

Ein fernerer Umstand, der sofort auffallen muss, wenn man die grosse Anzahl der vorliegenden Analysen überblickt, ist, dass bei sämtlichen ohne Ausnahme sich ein Verlust herausstellt, der bei einigen Analysen nahe an 3 Prozent beträgt, bei allen aber die, auf Rechnung der analytischen Methoden etwa zu setzende, Fehlergrenze erheblich übersteigt. Dieser Verlust entspricht zum Teile dem zu gering gefundenen Fluorgehalte, zum Teile aber besteht derselbe, wie schon Rammelsberg mit gutem Rechte vermutet, aus Wasser, welches bei 100—120° noch nicht entweicht. Rammelsberg teilt diesbezüglich in einem unterm 20. Mai 1872 an G. vom Rath gerichteten Schreiben Folgendes mit: »Ich erhitzte Humit vom zweiten Typus und fand bei 180° — 0,64 pC, bei ganz schwachem Glühen 1,30 pC Verlust. Ein Entweichen von Fluorwasserstoffsäure liess sich nicht bemerken. Es war also wohl nur Wasser; den Anfang einer Veränderung des Silikats, wie wir sie ja auch beim Olivin kennen, andeutend.« — G. vom Rath seinerseits fand, »dass 1,116 g reinster Krystallbruchstücke des Humits dritten Typus von dunkelbrauner Farbe anhaltend getrocknet bei 120° bis 200° erhitzt, noch 0,34% verlieren.«

Bei meinen Untersuchungen konnte ich neuerdings kon-

statieren, dass Humit —, resp. Chondroditpulver, längere Zeit in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase geglüht, noch Wasser abgibt. Nachdem dasselbe erst beim Glühen gänzlich entweicht, muss es als Hydroxyl im Mineral gebunden, und die Wasserbildung erst eine Folge der angewandten hohen Temperatur sein. Für die Ansicht Rammelsberg's, den stets nachweisbaren Wassergehalt der Humite als Anzeichen bereits beginnender Verwitterung zu deuten, spräche die in Dünnschliffen häufig zu erkennende Erscheinung einer Serpentinisirung, wie sie namentlich an den Rändern der zahlreichen Risse deutlich zu erkennen ist. Für eine Veränderung würde auch der in allen dunkler gefärbten Abänderungen nachweisbare Gehalt an Eisenoxyd sprechen. Bemerkenswert aber bleibt es, dass die von mir analysirten Humite und desgleichen der verarbeitete Chondrodit bei der optischen Untersuchung sich völlig frisch und homogen erwiesen, dass ferner die vesuvischen Humite und der schwedische Chondrodit einen nur wenig verschiedenen Wassergehalt ergeben, obgleich die Farben von hellgelb bis dunkelbraungelb wechselten. Ich erblicke hierin die Hauptstütze für meine Auffassung der Natur des aus den Humiten bei hoher Temperatur entweichenden Wassers. Die Menge dieses letzteren kann aber keineswegs aus dem Gewichte des Glührückstandes erschlossen werden, da bei andauerndem Erhitzen unter partieller Zersetzung des Ferrosilikats eine Oxydation zu Eisenoxyd stattfindet, endlich bei entsprechender Steigerung der Temperatur auch Spuren von Silicumfluorid entweichen können. Dieses Verhalten der Humitsubstanz bei höherer Temperatur bedingt somit gewisse Vorsichten bei der Wasserbestimmung.

Die abweichenden Ergebnisse der zahlreichen Analysen, deren im Vorhergehenden gedacht wurde, namentlich aber die grossen Unterschiede im ausgewiesenen Fluorgehalte, der z. B. bei den vesuvischen Humiten nach vom Rath im Mittel 2,57 pC, dagegen nach Rammelsberg zum Teile

bedeutend höher, bis zu 5.04 pC, sich steigernd angegeben wird, haben manche Forscher bestimmt, nicht nur die krystallographisch unterschiedenen Typen, sondern auch örtlich verschiedene Vorkommen für chemisch ganz verschiedene Substanzen zu erklären. So hält Websky[1]) nur den Chondrodit von Nyakopparberg in Schweden für identisch mit dem vesuvischen Humit und fasst die Chondrodite anderer Fundstellen als chemisch verschiedene Mineralgattungen auf. Berwerth endlich ist geneigt einen gewissen Alkaligehalt für die Konstitution der Humite als wesentlich zu betrachten.

Indessen alle Analysen reiner Humitmineralien, schon die älteren Rammelsberg's, die neueren vom Rath's und die jüngsten Sjoegrens sprechen unzweifelhaft für die Ansicht,[2]) dass man es bei denselben zwar nicht, wie früher angenommen wurde, mit identischen, wohl aber mit chemisch gleich zusammengesetzten Mineralien zu thun habe, deren Substanz den Fall einer Trimorphie aufweist. Meine mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen, deren Grundlage reinstes Material abgab, bewiesen mit voller Bestimmtheit, dass die Mischung der Humite lediglich von Silicium, Magnesium, Eisen, Fluor, Wasser- und Sauerstoff gebildet wird. Alle sonst in verschiedenen Analysen ausgewiesenen weiteren Bestandteile, können nur von mechanischen Beimengungen herrühren. Der Alkaligehalt und die Thonerde stammen vom begleitenden Glimmer; der Kalk, der sich durch Behandlung mit Essig- oder verdünnter Salzsäure ganz entfernen lässt, aus den Kalkblöcken; Mangan und Kupfer aus den Erzen, in denen sich manche schwedische Chondrodite eingesprengt finden.

Eine erneute chemische Untersuchung der Humite wird deshalb auch nach den dankenswerten Arbeiten Sjoegrens nicht überflüssig erscheinen. Zur Inangriffnahme derselben

[1]) Monatsber. d. Berl. Akad. 16. März 1876.

[2]) Vergl. Groth, tabellarische Uebersicht der Mineralien, 2. Aufl. 87.

veranlasste mich über Anregung des Herrn Prof. Groth, der bestes Untersuchungsmaterial in Aussicht stellte, Herr Privatdocent Dr. Clemens Zimmermann in München.

Bevor ich daran gehe den bei der Analyse eingehaltenen Gang zu beschreiben, sei es gestattet einige Worte, über das allgemeine Verhalten der Humitsubstanz den Reagentien gegenüber, anzuführen. Dieselbe ist in Salz —; sowie in koncentrirter Schwefelsäure löslich; in ersterer unter Fluorwasserstoff-, in letzterer unter Entwickelung von Silicumfluorid. Im Glasrohr für sich stark erhitzt entwickelt sie Wasser; das anfänglich weisse oder graue Mineralpulver nimmt nach dem Glühen eine mehr oder minder dunkelbraune Farbe an. Mit Phosphorsalz erhält man die Reaktion auf Fluor und ein Kieselskelet.

Bei der quantitativen Analyse kann entweder, wie alle früheren Forscher gethan, nach der Methode von Berzelius vorgegangen und alle Bestandteile, ausgenommen das Wasser, in einer Partie bestimmt werden, oder aber es kann, wenn genügend viel Material zur Verfügung steht, die Bestimmung des Fluors getrennt für sich ausgeführt werden.

Die äusserst günstigen Erfolge, welche Brandl bei seinen Untersuchungen über »die Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithgruppe«[1]) unter Anwendung der Woehler-Fresenius'schen Methode[2]) der direkten Fluorbestimmung erzielte, veranlasste mich dieselbe eingehend zu studieren und eine Reihe von Fluorbestimmungen mit reinem Kryolith auszuführen. Da die hierbei erhaltenen Resultate gleich günstig ausfielen und zwei Versuche mit Chondroditpulver die Ueberzeugung beibrachten, dass dasselbe bei einer Temperatur von 180—190° durch reine und höchst koncentrirte Schwefelsäure vollständig und ruhig zersetzt, und sämtliches Fluor

[1]) Liebigs Annal. Phys. und Chem. 213,1.

[2]) Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie 5,190.

als Siliciumfluorid entweicht, entschloss ich mich ebenfalls diesen Weg einzuschlagen.

Die von Rammelsberg diesbezüglich mitgeteilten, unter allerdings abweichenden Bedingungen ausgeführten Versuche,[1]) hatten ungünstigen Erfolg, da bei denselben die Zersetzung erst bei einer dem Siedepunkte der Schwefelsäure nahe liegenden Temperatur vor sich ging, dann aber plötzlich und so heftig stattfand, dass Säure mit übergerissen wurde. Er mengte dem Mineralpulver kein Quarzpulver bei, auch vermisst man eine Angabe über die Konzentration der angewandten Schwefelsäure.

Bei der Ausführung der Fluorbestimmung konnte zu jedem Versuche nicht jene Substanzmenge angewendet werden, um allemal circa 0,1 gr. Siliciumfluorid zu erhalten, worauf Fresenius bei der Darlegung seiner Methode Gewicht legt. Ohne Zweifel vergrössern sich die Fehler bei zu geringen Mengen, desgleichen differieren die erhaltenen Resultate viel mehr, wenn zu den einzelnen Bestimmungen sehr abweichende Mengen zur Anwendung kommen. Wegen des immerhin knapp zugemessenen, nur schwer zu erlangenden Materials, musste ich hiervon leider Abstand nehmen. Dass die erhaltenen Resultate dessen ungeachtet als ganz befriedigende bezeichnet werden können, spricht jedenfalls für die ausgezeichnete Anwendbarkeit der Methode.

Die zu feinstem Pulver zerriebene und gebeutelte, hierauf bei 110° getrocknete Substanz wurde mit der berechneten Menge feinsten, stark ausgeglühten, reinen Quarzpulvers innig gemengt, 45—50 ccm reinste Schwefelsäure vom spezif. Gewichte 1,85 hinzugefügt und das Kölbchen im Ölbade 2 bis 2½ Stunden hindurch bei 180—185° C erhalten. Während dieser ganzen Zeitdauer passierte ein Strom vollkommen trockener, kohlensäurefreier Luft und zwar 2½—3 Liter per

[1]) Poggendorff's Annal. 53.

Stunde, durch den Apparat, hinsichtlich dessen näherer Beschreibung auf die angeführten Abhandlungen von Fresenius[1]) und Brandl verwiesen wird. Bei den erstausgeführten Versuchen wurde auch insbesondere noch darüber Sicherheit gewonnen, ob das Mineralpulver bei der eingehaltenen Temperatur thatsächlich völlige Zersetzung erleidet. Zu diesem Behufe wurde nach ausgeführter Bestimmung das Kölbchen noch bis auf nahe 300° erhitzt, ohne dass eine fernere Entbindung von Siliciumfluorid zu beobachten gewesen wäre, zum Beweise, dass es schon vorher entwichen war. Das Kölbchen, worin die Zersetzung stattgefunden hatte, zeigte niemals irgend eine Spur von Ätzung, ein Beweis dafür, dass alles Fluor als Siliciumfluorid in die Absorptionsgefässe gegangen war.

Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurde das vorher bei 110° getrocknete Pulver mit reinstem, gut ausgeglühtem Bleioxyd innig gemengt und in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase zum Glühen erhitzt, das ausgetriebene Wasser in einer Röhre mit scharf getrocknetem Chlorcalcium aufgefangen.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandteile wurde das wie oben getrocknete und fein zerriebene Mineralpulver mit der achtfachen Menge reinen Natriumkarbonats innig gemengt und zuletzt kurze Zeit über der Gebläselampe geschmolzen. Die weitere Behandlung, wie überhaupt sämtliche Operationen, bei denen es geboten schien, geschahen in Platingefässen. Bei Anwendung oben bezeichneter Menge kohlensauren Alkalis erleidet man keinen Verlust durch etwaiges Entweichen von Kieselfluorid. Nur in einem Falle (Chondrodit-Analyse III) geschah die Aufschliessung durch Digerieren mit reiner Salzsäure in der Platinschale und ergab kein wesentlich abweichendes Resultat. Zur Kontrole und um die Fehlergrenzen

[1]) Vergl. auch Fresenius, quant. chem. Analyse, 6. Aufl. 431—434.

vergleichen zu können wurden auch, der Humitsubstanz entsprechend, zusammengesetzte Gemenge aus kieselsaurem und Fluor-Magnesium, nach der Methode von Berzelius analysirt und das Fluor als Fluorcalcium bestimmt. Die erhaltenen Fluormengen betrugen hierbei 5,65 und 5,91 pC. Der ebenfalls nach dieser Methode ermittelte Gehalt von SiO^2 betrug 35,61 und 35,39 pC.

Die Bestimmung der Magnesia geschah in üblicher Weise durch Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat und Wägen des Pyrophosphats.

Der Gehalt an Eisen wurde beim Chondrodit gewichts- und maassanalytisch, bei den Humiten blos gewichtsanalytisch bestimmt.

Das, wie es scheint, in allen gelben und braunen Humiten und Chondroditen neben dem Oxydul in sehr geringen bis erheblichen Mengen stets gleichzeitig vorhandene Eisenoxyd, wurde in allen Fällen, wo genügende Mengen von Material zur Verfügung standen, ebenfalls bestimmt. Zu sämtlichen Titrationen wurde eine Lösung von Kaliumpermanganat angewandt, welche im Liter ein Gramm des Salzes aufgelöst enthielt. — Das Mineralpulver wurde bei Luftabschluss in reiner konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mittelst eisenfreien Zinks reduziert und im übrigen die durch Anwendung salzsaurer Lösung gebotenen Vorsichtsmassregeln gebührend beobachtet.[1])

Dieser nachgewiesene Gehalt an Eisenoxyd würde es nahe legen nur die ganz hellen sowie die öl- und spargelgrün gefarbten Humite und Chondrodite als völlig frisch und unzersetzt anzusprechen, bei den gelben und braunen hingegen eine beginnende Veränderung zu statuieren. Eine Hinneigung zu letzterer kann uns nicht befremden, wenn wir die grosse

[1]) Vergl. Cl. Zimmermann: »Zur Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse.« Ber. d. d. chem. Gesellschaft 14,779.

Ähnlichkeit der Substanz unserer Mineralien mit jener des Olivins und dessen bekanntlich sehr grosse Wandelbarkeit vor Augen halten.

Im Nachfolgenden sei nun das Gesammtergebnis unserer Untersuchungen übersichtlich zusammengestellt und kurze Notizen über die Beschaffenheit und das Vorkommen des verarbeiteten Materials beigefügt.

I. Vesuvischer Humit des I. Typus.

(Des-Cloizeaux's Humit im engeren Sinne).

Die ganz hellgefärbten Krystallkörner dieses seltensten Typus, ihre krystallographische Bestimmung und Auslese verdanke ich Herrn Professor Scacchi in Neapel durch die Güte des Herrn Professor Groth.

Die typischen Humite finden sich in den Auswürflingen des Monte Somma (in Silikat- und besonders in den Kalkblöcken) in Begleitung von Meroxen, grünem Augit, farblosem Olivin, schwarzem Spinell und Kalkspat. Zur Verfügung standen 3,4 gr. Bei vier ausgeführten Fluorbestimmungen ergaben:

1)	0,1520 g.	gelbl. weisser	0,0117 g.	SiF^4	oder	0,00855 F	entspr. 5,63 pC
2)	0,3020 „	Humit	0,0230 „	„	„	0,01681 „	„ 5,57 „
3)	0,4506 „	ganz heller	0,0350 „	„	„	0,02558 „	„ 5,68 „
4)	0,4975 „	Humit	0,0386 „	„	„	0,02824 „	„ 5,68 „

mithin einen mittleren Fluorgehalt von 5,64 pC.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes gaben:

1)	0,2985 g.	gelbl. weiss. Humit	0,0046 g.	H^2O	enthielten somit in 100 Teilen . . 1,54
2)	0,3145 „	heller Humit	0,0045 „	„	„ 1,43
3)	0,2555 „	„ „	0,0035 „	„	„ 1,37

was einen mittleren Wassergehalt von 1,45 pC repräsentiert.

Bei der Gesammtanalyse gaben:

1)	0,5205 g.	gelbl. weiss.	0,1847 g.	SiO^2	entspr. 35,49 pC
		Humit	0,2884 „	MgO	„ 55,41 „
			0,225 „	FeO	„ 4,32 „

2) 0,5610 g. ganz heller 0,1985 g. SiO^2 entsprech. 35,38 pC
0,3207 „ MgO „ 57,17 „
0,0173 „ FeO „ 3,08 „

Bringen wir nun die dem ermittelten, mittleren Fluorgehalte entsprechende Menge Sauerstoff in Abzug, so erhalten wir nach Zusammenfassung sämmtlicher Bestandteile folgende Tabelle für die prozentische Zusammensetzung des vesuvischen Humits I. Typus:

	I.	II.
SiO^2	35,49	35,38
MgO	49,47	51,23
FeO	4,32	3,08
MgF^2	9,20	9,20
H^2O	1,45	1,45
	99,93	100,34

Hieraus berechnet sich nachstehende Mischung der miteinander verbundenen Elemente:

	I.	II.
Silicium . . .	16,56	16,51
Magnesium . .	33,25	34,30
Eisen	3,36	2,40
Fluor	5,64	5,64
Hydroxyl . . .	2,74	2,74
Sauerstoff . .	38,38	38,76
	99,93	100,35

Wird sodann das gefundene Eisen in die äquivalente Menge Magnesium umgerechnet, so ergibt sich das Verhältnis der miteinander verbundenen Atome nach Division durch die betreffenden Atomgewichtszahlen:[1])

[1]) Als solche wurden sämtlichen Berechnungen nachstehende zu Grunde gelegt: Si = 28; Mg = 24; Fe = 56; F = 19; O = 16.

	I	II	F=4 gesetzt:	abgerundet
Silicium . . .	0,591	0,590	7,95	8
Magnesium . .	1,442	1,472	19,62	19
Fluor	0,297	0,297	4	4
Hydroxyl . . .	0,161	0,161	2,16	2
Sauerstoff . .	2,399	2,423	32,47	32

Hieraus würde sich als Formel dieses Humits ergeben: $\left\{\begin{matrix}(Si\,O^4)^4\,Mg^7\,(Mg(OH)^2\\(Si\,O^4)^4\,Mg^6\,(Mg\,F)^4\end{matrix}\right\}$, eine Mischung, deren Struktur sich folgendermassen darstellen lässt:

$$5\left\{Si\,O^4\,(Mg.Fe)^2\right\}+\left\{\begin{matrix}-O-Mg.^{OH}\\Si\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>Mg\\-O-Mg.^{OH}\end{matrix}\right\}+2\left\{\begin{matrix}-O-Mg-F\\Si\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>Mg\\-O-Mg-F\end{matrix}\right\}$$

d. i. fünf Molekel Olivinsubstanz in Verbindung mit drei Molekeln basischen Silikats obiger Struktur.

II. Chondrodit von Nyakopparberg in Schweden.

(Humit des 2. Typus; Chondrodit nach Des-Cloizeauz.)

Die Krystalle und krystallinischen Körner dieses Minerals finden sich daselbst in einem aus Bleiglanz, Pyrit und Kupferkies bestehenden Erzlager und zeigen zahlreiche Farbenabstufungen von licht weingelb bis dunkel honiggelb. Das Material erwies sich Herrn Prof. Groth, dem ich dasselbe verdanke, bei der mikroskopischen Untersuchung von teilweise nahezu idealer Reinheit und völliger Frische. Es wurde teils von Herrn Prof. Groth, teils von mir mit aller Sorgfalt aus dem Erze ausgelesen, nach den Farbennüancen als licht- und dunkler weingelb und honiggelb sortiert und zu den einzelnen Bestimmungen in gesonderten Partien verwendet. Im Ganzen wurden circa $5^3/_4$ gr. verarbeitet.

Bei der Fluorbestimmung entwickelten:

1) 0,6790 g. lichtweingelb 0,0520 g. SiF^4 entsprech. 0,0380 g. F in 100 Teilen 5,60

2) 0,4990 „ Chondrodit 0,0386 „ „ „ 0,02821 „ „ „ 5,65

3) 0,2985 g. lichtweingelb 0,0240 g. SiF^4 entsprechend 0,01754 g. F somit 5,88
4) 0,6755 „ dunkler 0,0497 „ „ „ 0,03632 „ „ 5.38
5) 0,2285 „ weingelb 0,0170 „ „ „ 0,01242 „ „ 5,44
6) 0,4020 „ Chondrodit 0,0303 „ „ „ 0,02214 „ „ 5,51

woraus sich der mittlere Fluorgehalt mit 5,58 pC berechnet.

Die Bestimmung des Wassergehaltes ergab in:

1) 0,2068 g. hellweingelb. Chondr. 0,0025 g. H^2O oder 1,21 pC
2) 0,2143 „ dunkler „ 0,0029 „ „ „ 1,35 „
3) 0,1735 „ gelben „ 0,0024 „ „ „ 1,38 „

also im Mittel 1,31 pC.

Bei der Gesammtanalyse wurde gefunden in:

1)	0,2345 g.	hellweingelb. Chondr.	SiO^2	0,0795 g.	somit	33,90 pC
			MgO	0,1255 „	„	53,52 „
			Fe	0,0182 „	„	7.76 „
	0,2450 „	„	Fe^2O^3	0,00027 „	„	0,11 „
2)	0,3170 g.	ebensolcher	SiO^2	0,1063 g.	somit	33,53 pC
			MgO	0,1678 „	„	52,93 „
			FeO	0,0284 „	„	8,96 „
	0,3100 „	„	Fe^2O^3	0,00037 „	„	0,12 „
3)	0,5680 g.	dunkel-weingelb. Chond.	SiO^2	0,1895 g.	somit	33,36 pC
			MgO	0.2994 „	„	52,71 „
			FeO	0,0527 „	„	9,28 „
	0,2840 „	„	Fe^2O^3	0,00037 „	„	0,13 „
4)	0,0675 g.	honiggelber Chondr.	SiO^2	0,0213 g.	„	31,56 pC
			MgO	0,0293 „	„	43,41 „
			FeO	0,0126 „	„	18,67 „
	0,0585 „	„	Fe^2O^3	0,001176 „	„	2,01 „

Hieraus ergibt sich wieder nach Abzug der dem mittleren Fluorgehalte entsprechenden Menge Sauerstoff nachfolgende Zusammensetzung für den Chondrodit:

	I.	II.	III.	IV.
SiO^2	33,90	33,53	33,36	31,56
MgO	47,65	47,06	46,84	37,54

	I.	II.	III.	IV.
FeO	7,76	8,96	9,28	18,67
Fe^2O^3	0,11	0,12	0,13	2,01
MgF^2	9,10	9,10	9,10	9,10
H^2O	1,31	1,31	1,31	1,31
	99,83	100,08	100,12	100,19

Für die Elementarmischung erhalten wir dann folgende Tabelle:

	I.	II.	III.	IV.
Silicium	15,82	15,65	15,57	14,73
Magnesium	32,11	31,76	31,63	26,05
Eisen	6,12	7,05	7,31	15,93
Fluor	5,58	5,58	5,58	5,58
Hydroxyl	2,47	2,47	2,47	2,47
Sauerstoff	37,66	37,42	37,37	35,36
	99,76	99,93	99,93	100,12

woraus durch dieselbe Berechnung, wie oben, folgende Tabelle für das Verhältnis der miteinander verbundenen Atome resultiert:

	I.	II.	III.	IV.
Silicium	0,565	0,559	0,556	0,526
Magnesium	1,385	1,376	1,374	1,206
Fluor	0,294	0,294	0,294	0,294
Hydroxyl	0,145	0,145	0,145	0,145
Sauerstoff	2,354	2,339	2,336	2,221

Legt man der Berechnung einer Formel das Mittel aus den Verhältniszahlen der am besten übereinstimmenden Analysen I, II und III zu Grunde, d. i. für Silicium 0,560, Magnesium 1,375, Fluor 0,294, Hydroxyl 0,145 und Sauerstoff 2,343, nimmt sodann Fluor wieder, wie früher, gleich 4 an, so erhält man die Verhältniszahlen Si = 7,62, Mg = 18,71, F = 4, (HO) = 1,97, O = 31,88, und nach erfolgter Abrundung: Si 8, Mg 19, F 4, (HO) 2, O = 32. Die Zusammen-

setzung des Chondrodit erweist sich also völlig identisch mit jener des Humit ersten Typus.

Zwei Analysen eines schwedischen Chondrodit ergaben G. vom Rath nachfolgende Zusammenstellung:

Kieselsäure	33,96	33,35
Magnesia	53,01	53,51
Eisenoxydul	6,83	6,80
Thonerde	0,62	0,72
Fluor	4,24	3,60
	98,66	97,98

Dieselben ergaben nach Abzug des dem Fluor entsprechenden Sauerstoffes einen Verlust von über 3 pC.

Nach Sjoegren besitzt der Chondrodit von Kafveltorp die folgende Zusammensetzung:

Glühverlust	0,55	0,61
F.	4,99	4,56
$Si O^2$	13,13	34,01
Fe O	4,95	4,62
Mn O	0,75	0,81
$Al^2 O^3$	0,68	0,71
Ca O	Spur	—
Mg O	54,71	54,97
	99,76	100,29

Der Verlust beträgt über 2 pC. Auch rührt die Thonerde und wohl auch das Manganoxydul blos von mechanischer Beimengung her.

III. Vesuvischer Humit des III. Typus.

(Klinohumit nach Des-Cloizeaux.)

Die Krystalle und Krystallbruchstücke, die ich teils direkt Herrn Prof. Groth, teils zu Folge seiner Vermittlung Herrn Prof. Scacchi verdanke, zeigten die dem vesuvischen Humit oft eigentümliche graulich-braune, zum geringen Teile auch

heller gelbbraune Farbe. Die Menge desselben war 3 gr. Der Fluorgehalt ergibt sich aus drei ausgeführten Bestimmungen, bei welchen

1) 0,3819 g. Humit 0,0290 g. SiF^4 oder 0,02119 g. F, somit 5,55 pC
2) 0,2410 „ „ 0,0189 „ „ „ 0,01381 „ „ „ 5,73 „
3) 0,5236 „ „ 0,0410 „ „ „ 0,0300 „ „ „ 5,73 „

lieferten, im Mittel mit 5,67 pC. Eine Wasserbestimmung ergab in 0,3055 g. desselben 0,0043 g. H^2O oder 1,41 pC.

Drei Gesammtanalysen hatten folgende Ergebnisse:

1) 0,0955 g.	brauner Humit	SiO^2	0,0319 g.	oder	32,40 pC
	gaben	MgO	0,0493 „	„	51,62 „
		FeO	0,0092 „	„	9,63 „
0,2105 „	„	Fe^2O^3	0,00173 „	„	0,82 „
2) 0,3681 g.	desgleichen	SiO^2	0,1222 g.	oder	33,20 pC
		MgO	0,1894 „	„	51,45 „
		FeO	0,0360 „	„	9,78 „
0,2250 „	„	Fe^2O^3	0,00216 „	„	0,96 „
3) 0,2450 g.	gelber Humit	SiO^2	0,0871 g.	oder	35,55 pC
		MgO	0,1295 „	„	52,86 „
		FeO	0,0179 „	„	7,31 „

woraus sich (wie früher berechnet) folgende Gesammtzusammensetzung ergibt:

	I.	II.	III.
SiO^2	33,40	33,20	35,55[1]
MgO	45,65	45,48	46,89
FeO	9,63	9,78	7,31
Fe^2O^3	0,82	0,96	—,—
MgF^2	9,25	9'25	9,25
H^2O	1,41	1,41	1,41
	100,16	100,08	100,41

[1]) Das besonders durch den höheren Kieselsäuregehalt abweichende Resultat dieser Analyse bringt mich auf die Vermutung, dass vielleicht eine Verwechslung bei der Signierung des Materials vorgefallen, da es auch der äusseren Beschaffenheit nach dem Humit Typus I glich.

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle für die Zusammensetzung nach Elementen:

	I.	II.	III.
Silicium	15,59	15,49	16,59
Magnesium	30,97	30,87	31,72
Eisen	8,06	8,28	5,69
Fluor	5,67	5,67	5,67
Hydroxyl	2,40	2,40	2,40
Sauerstoff	37,47	37,37	38,34
	100,16	100,08	100,41

woraus durch Division mit den entsprechenden Atomgewichten nachfolgende Atomgewichtszahlen resultieren:

	I.	II.	III.	Mittel aus I und II	F=4 gesetzt	Abgerundet
Silicium	0,557	0,553	0,593	0,555	7,45	8
Magnesium	1,434	1,422	1,423	1,528	19,17	19
Fluor	0,298	0,298	0,298	0,298	4	4
Hydroxyl	0,141	0,141	0,141	0,141	1,89	2
Sauerstoff	2,342	2,334	2,409	2,358	31,38	32

Wir gelangen also wieder zu eben derselben Formel, welche auch die Zusammensetzung der früher besprochenen beiden Typen ausdrückt.

Auf Grund der nahe übereinstimmenden Analysen sind wir somit berechtigt die Humite aller drei Typen für gleich zusammengesetzt anzusehen und ihre Konstitution durch obige Formel zu bezeichnen, eine Formel, welche der von Groth als wahrscheinlichste aufgestellten ziemlich nahe kommt, nur dass unsere Analysen einen geringeren Wassergehalt ergaben. Das allgemeine Verhältnis zwischen Mg : Si stellt sich dar gleich 5 : 2, also in Uebereinstimmung mit den früheren Untersuchungen.

Die Aehnlichkeit und verwandtschaftliche Beziehung zum Olivin kann nicht übersehen werden, und halte ich aus diesem Grunde die Begründung der Humitformel auf jene des Olivins

für die sich von selbst darbietende, natürlichste; eine Beziehung, die wir ebenfalls schon bei Rammelsberg und Sjoegren gewürdigt finden.

Das Vorkommen der Humite in metamorphosirten dolomitischen Kalken, die Vergesellschaftung mit Olivin, dieselbe Umwandlung in Serpentin unter Beibehaltung der Form gibt uns Winke über die Bildungsweise der Humite.

Es erübrigt noch der interessanten Frage nach der Ursuche der so merkwürdigen Polytypie bei den Humitmineralien zu erwähnen. Rammelsberg betrachtete den wechselnden Gehalt an Fluorür als die Ursache der Ausbildung in verschiedenen Typen, der Art, dass einem grösseren Gehalte an Fluor eine Verkürzung der einen Axe entspricht, während die beiden anderen unverändert bleiben. Hiernach müsste eigentlich der Chondrodit, bei dem der grösste Fluorgehalt (bis über 9 pC) nachgewiesen worden, einen von allen drei Humittypen abweichenden besonderen Typus mit noch stumpferer Grundform bilden. Nach vom Rath ist als Ursache der Verschiedenheit der Typen nicht der wechselnde Fluorgehalt anzusehen, da fluorreiche Mischungen bei allen dreien sich finden. Seiner Ansicht zufolge kommt den Humiten eine wesentlich gleiche Zusammensetzung zu und ist auch die wechselnde Vertretung isomorpher Bestandteile von keinem entscheidenden Einflusse auf die Typen. Schon die verschiedenen Farben von lichtem Gelb bis zu Rötlichbraun, welche man bei jedem Typus findet, beweisen, dass die relative Vertretung von Mg O durch Fe O ausser Beziehung steht zur Typenbildung. — Die deutlichste Vorstellung von der chemischen Struktur der Humitmineralien bildet sich Sjoegren.[1]) Er entwickelt, freilich nicht sowohl auf Grund von Analysen, als vielmehr gewisser Voraussetzungen, welche sich hauptsächlich aus ausgesprochenen Ansichten Groth's herleiten

[1]) Vergl. Zeitschrift für Kryftallographie 7, 344—361.

lassen, für die drei Mineralien der Humitgruppe ebenso viele verschiedene Formeln, welche von der sechsfachen Olivinmolekel abgeleitet werden.

Die Humite bilden nach ihm mit Olivin eine morphotropische Reihe von folgender Gestalt:

$$\text{Olivin} = Mg_{12}\,[Si\,O_4]_6,$$
$$\text{Klinohumit} = Mg_{10}\left[Mg\binom{HO}{F}\right]_4[Si\,O_4]_6$$
$$\text{Humit} = Mg_9\left[Mg\binom{HO}{F}\right]_6[Si\,O_4]_6$$
$$\text{Chondrodit} = Mg_8\left[Mg\binom{HO}{F}\right]_8[Si\,O_4[_6$$

Die Ableitung geschieht also der Art, dass in die Formel des Olivins 4, 6 und 8 Molekel $\left[Mg\binom{HO}{F}\right]_2$ eintreten, während gleichzeitig 2, 3 und 4 Mg austreten. Durch das Eintreten der Gruppe $\left[Mg\binom{HO}{F}\right]_2$ für Mg soll alsdann ein Zuwachs in der Länge der Vertikalaxe bedingt werden. So geistreich und scharfsinnig zweifelsohne derartige Kombinationen sind, sie müssen immerhin als hypotethische gelten, da sie auf Grund von Thatsachen sich nicht erweisen lassen.

Auf Grund meiner eigenen Arbeiten bin ich genötigt, die Zusammensetzung der verschiedenen Humittypen für identisch zu erklären und finde diese meine Absicht vornehmlich durch den bei allen untersuchten Humiten fast vollkommen übereinstimmenden Fluor- und Wassergehalt begründet. Was die Ursache der Verschiedenheit der Typen, der Trimorphie der Humitsubstanz angeht, so haben wir sie sicher in einem allgemeinen Naturgesetze zu erblicken.

Erwägen wir die äusserst komplexe Beschaffenheit, welche den wässerig flüssigen, wie den geschmolzenen Lösungen eigentümlich ist, aus denen sich in der freien Natur Krystalle ausscheiden. Diese äusserst komplizirte, nach Zeit und Ort mannigfach wechselnde Zusammensetzung der Mutterlaugen bedingt die Verschiedenheit ebenso der verschiedenen Krystalle am selben Fundorte, wie nicht minder den abweichenden Habitus bei Krystallen verschiedener Bildungsstätten. —

Sicherlich handelt es sich hierbei nicht um Zufälligkeiten, so wenig es Zufall ist, wenn z. B. in der Krystallreihe des Fluorits, die alle holotesseralen Formen in sich begreift, doch niemals das Ikositetraëder — und der Pyramidenwürfel nur höchst selten vorherrschend beobachtet werden. Ohne Zweifel hat auch diese Erscheinung eine ganz bestimmte Ursache, die uns nur noch unbekannt ist. Theoretisch sind im gedachten Falle alle Formen gleich möglich und müssen bestimmte Kräfte, oder sonstige Ursachen, beeinflussend wirken, auf das dominierende Auftreten gewisser Formen. Im Allgemeinen kann behauptet werden, dass bei dem Uebergange einer Substanz aus dem beweglichen in den starren Zustand niemals eine einzige bestimmte Ursache einen gewissen Formentypus herausbildet, sondern zahlreiche Umstände hierbei gleichzeitig zusammenwirken, Umstände teils mechanischer, teils chemischer Natur.

Die moderne Mineralogie erblickt in der möglichst genauen chemischen Erforschung der zahlreichen Mineralsubstanzen eine ihrer Hauptaufgaben; denn es ist bereits erkannt, dass alle Eigenschaften der Mineralien eine Funktion ihrer stofflichen Zusammensetzung sind. Das durchgreifende Gesetz, welches die Abhängigkeit der Eigenschaften von der stofflichen Beschaffenheit bedingt, ist dermalen noch nicht erkannt, nur weiss man, dass dieser Kausalnexus besteht und die letzte Aufgabe der Mineralforschung darin gipfelt: aus dem Stoffe direkt alle Eigenschaften ableiten zu lernen.